



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09320596 A**(43) Date of publication of application: **12.12.97**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/58****H01M 4/02****H01M 10/40**(21) Application number: **08156244**(22) Date of filing: **27.05.96**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor:  
**KUSUMOTO YASUYUKI**  
**SHOJI YOSHIHIRO**  
**NOMA TOSHIYUKI**  
**NISHIO KOJI****(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the self-discharge of a battery by specifying the structure of a carbon material used for negative electrode.

**SOLUTION:** In this battery, as carbon material in a negative electrode, graphite carbon having a plane space ( $d_{002}$ ) in lattice plane (002) ranging 3.35-3.39 $\text{\AA}$ , which is covered with an organic material sintered body formed of carbon containing sulfur atom is used. It is thus suppressed that the lithium contained in the terminal of the graphite carbon makes contact and reacts with a solvent such as nonaqueous electrolyte. Consequently, the self-discharge in the battery is suppressed. The graphite carbon as described above has so a high crystallinity that storage and release of lithium ion are sufficiently performed, and a battery with high capacity can be thus provided. Further, the organic material

sintered body and sulfur atom sufficiently suppress the reaction of the lithium contained in the graphite carbon with the solvent such as electrolyte and works to prevent the reduction in characteristic as negative electrode material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-320596

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				D
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-156244	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 5 月 27 日	(72) 発明者	樟本 靖幸 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	能間 俊之 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松川 克明

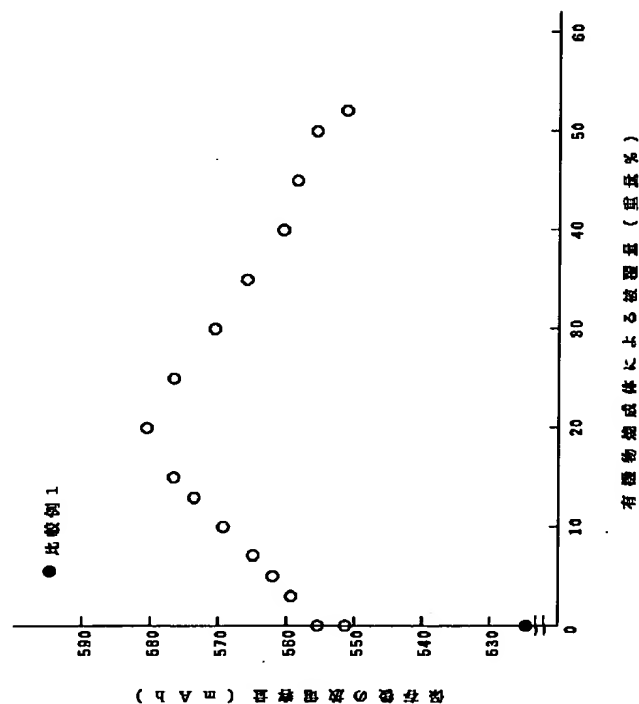
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 非水電解質電池

## (57) 【要約】

【課題】 正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質電池において、保存時に負極の炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して自己放電が生じるのを抑制し、保存特性の良い非水電解質電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、負極における炭素材料として、格子面 (002) 面における面間隔  $d_{002}$  が 3.35 ~ 3.39 Å の範囲にある黒鉛化炭素を、硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆したものを用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質電池において、負極における炭素材料として、格子面(002)面における面間隔( $d_{002}$ )が3.35~3.39Åの範囲にある黒鉛化炭素を、硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆したものをを用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質電池において、上記の黒鉛化炭素に対して、硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体を0.1~50重量%の範囲で被覆したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解質電池において、上記の有機物の焼成体における炭素原子の数に対して硫黄原子の数の割合が0.01~20%の範囲であることを特徴とする非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質電池に係り、炭素材料を用いた負極が改良されて保存特性等が向上した非水電解質電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の1つとして、電解質に非水電解液を用い、リチウム等の酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質電池が利用されるようになった。

【0003】そして、このような非水電解質電池において、その負極材料として、従来よりリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料が広く利用されていた。

【0004】ここで、このように負極に炭素材料を用いた非水電解質電池の場合、保存時において負極の炭素材料中に含まれるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して自己放電し、次第に電池容量が低下するという問題があった。

【0005】また、従来においては、上記のような非水電解質電池において、特開平6-302315号公報に示されるように、炭素材料等の活物質粉末に炭化ケイ素ウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー等のウィスカーを混合させて、非水電解質電池におけるサイクル保存特性を向上させるようにしたものや、特開平6-84515号公報に示されるように、負極に黒鉛とコークスとを混合させた炭素材料を用い、これにより集電効率を向上させたもの等が開発されている。

【0006】しかし、これらの公報に示されるものにおいても、上記のように負極に用いた炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して自己放電が生じるのを十分に抑制することはできず、依然として保存時に電池容量が低下するという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、保存時に負極に用いた炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して自己放電が生じるのを抑制し、保存特性の良い非水電解質電池が得られるようにすることを課題とするものである。

## 10 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明における非水電解質電池においては、上記のような課題を解決するために、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質電池において、負極における炭素材料として、格子面(002)面における面間隔( $d_{002}$ )が3.35~3.39Åの範囲にある黒鉛化炭素を、硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆したものをを用いるようにしたのである。

【0009】そして、この発明における非水電解質電池のように、上記の黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆すると、この有機物の焼成体により、保存時において、上記の黒鉛化炭素の末端中に含まれるリチウムが非水電解液の溶媒等と接触して反応するのが抑制され、これにより非水電解質電池における自己放電が抑制されて保存特性が向上する。

【0010】ここで、この発明における非水電解質電池において、負極の炭素材料として、格子面(002)面における面間隔( $d_{002}$ )が3.35~3.39Åの黒鉛化炭素を用いるようにしたのは、このような黒鉛化炭素は結晶性が高く、リチウムイオンが吸蔵、放出が十分に行なわれて、高容量の電池が得られるようになるためである。

【0011】一方、この黒鉛化炭素の表面を被覆する硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体を得るにあたっては、タールやピッチ等の硫黄を含む有機物の熱分解生成物を2700~3000℃付近の温度で焼成して黒鉛化させることにより得ることができる。

【0012】そして、このような有機物の焼成体によって上記の黒鉛化炭素を被覆するにあたり、この有機物の焼成体の量が少ないと、黒鉛化炭素を十分に被覆することができず、黒鉛化炭素に含まれたリチウムが非水電解液の溶媒等と反応するのを十分に抑制することができなくなる一方、その量が多くなりすぎると、負極に使用される黒鉛化炭素の量が少なくなり、負極におけるリチウムイオンの吸蔵、放出性能が低下するため、黒鉛化炭素に対して上記の有機物の焼成体を被覆させる量を0.1~50重量%、好ましくは5~40重量%、より好ましくは15~25重量%の範囲になるようにする。

【0013】また、上記の有機物の焼成体に含まれる硫黄原子の量が少ないと、上記の黒鉛化炭素に含まれるリ

チウムと非水電解液の溶媒等との反応を十分に抑制することができなくなる一方、この硫黄原子の量が多くなりすぎると、負極材料としての特性が低下するため、有機物の焼成体中における炭素原子に対する硫黄原子の割合が0.01~20%、好ましくは1~10%、より好ましくは5~7%の範囲になるようにする。

【0014】また、この発明における非水電解質電池において、その正極に使用する正極材料としては、従来より使用されている公知の正極材料を用いることができ、リチウムイオンを吸蔵、放出できる材料として、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、バナジウム、ニオブの少なくとも1種を含むリチウム遷移金属複合酸化物等を使用することができ、より具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 等の材料を使用することができる。

【0015】また、この発明の非水電解質電池における非水電解液としては、従来より使用されている公知の非水電解液を用いることができる。

【0016】そして、この非水電解液における溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチスエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0017】また、この非水電解液において、溶媒に溶解させる溶質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CF}_3$ 等のリチウム化合物を使用することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係る非水電解質電池が保存特性等の点で優れていることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0019】（実施例1）この実施例における非水電解質電池においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用い、図1に示すような円筒型の非水電解質二次電池を作製した。

【0020】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、正極材料として、800℃で熱処理したリチウム含有二酸化コバルト $\text{LiCoO}_2$ を用いるようにした。なお、この熱処理の温度は700~900℃の範囲で行なうことができる。

【0021】そして、この正極材料 $\text{LiCoO}_2$ と、導電剤であるカーボン粉末と、結着剤であるフッ素樹脂粉末とを85:10:5の重量比で混合し、この混合物をアルミニウム箔からなる正極集電体の塗布した後、これを150℃で熱処理して正極を作製した。なお、この熱処理の温度は100~200℃の範囲で行なうことができる。

【0022】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、負極材料として、格子面(002)面における面間隔 $d_{002}$ が3.35~3.39Åの範囲にある黒鉛化炭素に対して、炭素原子数に対する硫黄原子の割合が6%になった有機物焼成体を20重量%被覆させたものを用い、この負極材料と結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを95:5の重量比で混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体に塗布した後、これを200℃で熱処理して負極を作製した。なお、この熱処理は150~250℃の範囲で行なうことができる。

【0023】〔非水電解液の調製〕非水電解液を調製するにあたっては、エチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒を用い、この混合溶媒に溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0024】〔電池の作製〕そして、この実施例の非水電解質二次電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間にそれぞれセパレータ3としてリチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記の非水電解液を注液し、電池缶4に絶縁パッキン8を介して正極外部端子6を取り付けて封口し、正極1を正極リード5を介して正極外部端子6に接続させると共に負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、電池缶4と正極外部端子6とを絶縁パッキン8により電気的に分離させた。

【0025】（比較例1~4）これらの比較例においては、実施例1の非水電解質二次電池における負極の作製において、使用する負極材料だけを変更させ、それ以外については、実施例1の場合と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0026】ここで、比較例1においては、その負極材料として、実施例1において使用した黒鉛化炭素だけを用いるようにし、比較例2においては、上記の黒鉛化炭素に対して窒化ケイ素ウィスカーを20重量%被覆させたものを用いるようにし、比較例3においては、上記の

黒鉛化炭素に対して格子面(002)面における面間隔 $d_{002}$ が3.46~3.48Åでかつc軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が10~20Åのコークスを20重量%被覆させたものを用いるようにし、比較例4においては、上記の黒鉛化炭素に対して3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭を20重量%被覆させたものを用いるようにした。

【0027】そして、上記のようにして作製した実施例1及び比較例1~4の各非水電解質二次電池について、\*

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
自己放電率(%)	3.1	12.4	12.1	11.3	11.1

【0029】この結果、上記のように黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆した実施例1の非水電解質二次電池は、黒鉛化炭素を被覆しなかった比較例1の非水電解質二次電池や、黒鉛化炭素を窒化ケイ素ウィスカーやコークスや硫黄原子を含まない有機物の焼成体で被覆した比較例2~4の非水電解質二次電池に比べて自己放電率が非常に低くなっていた。

【0030】(実施例2)この実施例においては、実施例1の非水電解質二次電池における非水電解液の調製において、溶媒としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒を用いるようにし、それ以外については、実施例1の場合と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0031】(比較例5~8)これらの比較例においては、非水電解液における溶媒として、上記の実施例2と同様にプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒を用いる ※

	実施例2	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
自己放電率(%)	3.2	12.6	12.4	11.7	11.3

【0034】この結果、非水電解液に使用する溶媒の種類を変更させた場合であっても、実施例1及び比較例1~4の場合と同様に、黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素で被覆した実施例2の非水電解質二次電池は、比較例5~8の各非水電解質二次電池に比べて自己放電率が非常に低くなっていた。

【0035】(実験例1)この実験例においては、実施例1の非水電解質二次電池における負極の作製において、前記の硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体によって前記の黒鉛化炭素を被覆する被覆量を、下記の表3に示すように0~55重量%の範囲で変更させて、★

\* 保存前と60℃で2ヶ月間保存した後とにおいて、それぞれ放電電流200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電させて、保存前と保存後における放電容量を測定し、上記のように2ヶ月間保存した場合における各非水電解質二次電池の自己放電率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0028】

【表1】

※ようにし、また負極材料として、比較例5では上記の比較例1と同様に黒鉛化炭素だけを、比較例6では上記の比較例2と同様に黒鉛化炭素を窒化ケイ素ウィスカーで被覆したものを、比較例7では上記の比較例3と同様に黒鉛化炭素をコークスで被覆したものを、比較例8では上記の比較例4と同様に黒鉛化炭素を3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭で被覆したものを用い、それ以外については、実施例1の場合と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0032】そして、上記のようにして作製した実施例2及び比較例5~8の各非水電解質二次電池についても、前記の場合と同様にして、保存前と60℃で2ヶ月間保存した後とにおける放電容量を測定し、2ヶ月間保存した場合における各非水電解質二次電池の自己放電率(%)を求め、その結果を下記の表2に示した。

【0033】

【表2】

★各非水電解質二次電池を作製した。

【0036】そして、このように作製した各非水電解質二次電池をそれぞれ60℃で2ヶ月間保存した後、上記のように放電電流200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電させて、保存後における各非水電解質二次の放電容量を調べ、その結果を下記の表3及び図2に示した。なお、これらの各非水電解質二次電池における保存前の放電容量は600mAhであった。

【0037】

【表3】

被覆量 重量%	0	0.05	0.1	3	5	7	10	13	15
放電容量(mAh)	526	551	556	559	562	565	569	573	577
被覆量 重量%	20	25	30	35	40	45	50	55	
放電容量(mAh)	581	577	571	566	562	558	556	551	

【0038】この結果、上記のように硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体によって上記の黒鉛化炭素を被覆した場合、黒鉛化炭素を被覆しなかった比較例1のものに比べて保存後における放電容量が著しく向上していた。また、硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体によって黒鉛化炭素を被覆する場合、その被覆量が黒鉛化炭素に対して0.1～50重量%の範囲、好ましくは5～40重量%の範囲、より好ましくは15～25重量%の範囲において、保存後における放電容量の低下が少なくなり、保存特性に優れた非水電解質二次電池が得られた。

【0039】(実験例2)この実験例においては、実施例1の非水電解質二次電池における負極の作製において、前記の黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体によって被覆するにあたり、この有機物の焼成体として、炭素原子の数に対する硫黄原子の数の割合が異なったものを用い、前記の黒鉛化炭素に対して、このように硫黄原子の割合が異なる各有機物の焼成体をそれぞれ20重量%被覆させて各非水電解質二次電池を作製した。

【0040】そして、このように作製した各非水電解質二次電池についても、上記の実験例1場合と同様にし、60℃で2ヶ月間保存させた後における各非水電解質電池の放電容量を調べ、その結果を図3に示した。なお、これらの各非水電解質二次電池における保存前の放電容量は600mAhであった。

【0041】この結果、上記の黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体によって被覆した場合には、黒鉛化炭素を被覆しなかった比較例1のものに比べて保存後における放電容量が著しく向上しており、ま

\* た上記の黒鉛化炭素を有機物の焼成体によって被覆するにあたり、この有機物の焼成体において炭素原子の数に対する硫黄原子の数の割合が0.01～20%の範囲、好ましくは1～10%の範囲、より好ましくは5～7%の範囲において、保存後における放電容量の低下が少なくなり、保存特性に優れた非水電解質二次電池が得られた。

#### 【0042】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質電池においては、負極における炭素材料として、前記のような黒鉛化炭素を硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体で被覆したものをを用いたため、保存時に上記の黒鉛化炭素の末端中に含まれるリチウムが非水電解液の溶媒等と接触して反応するのが抑制され、これにより非水電解質電池における自己放電が抑制され、保存特性に優れた非水電解質電池が得られるようになった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例における非水電解質電池の内部構造を示した断面説明図である。

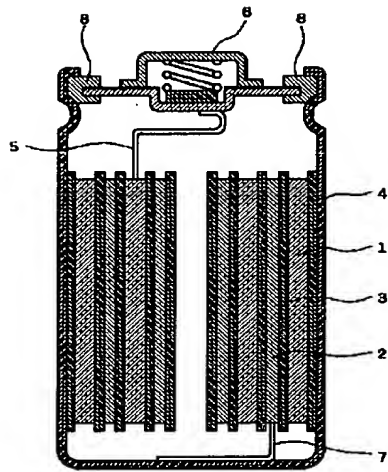
【図2】実験例1において、黒鉛化炭素を被覆する硫黄原子を含む炭素からなる有機物の焼成体の量と保存後の放電容量との関係を示した図である。

【図3】実験例2において、黒鉛化炭素を被覆する有機物の焼成体における硫黄原子の炭素原子に対する割合と保存後の放電容量との関係を示した図である。

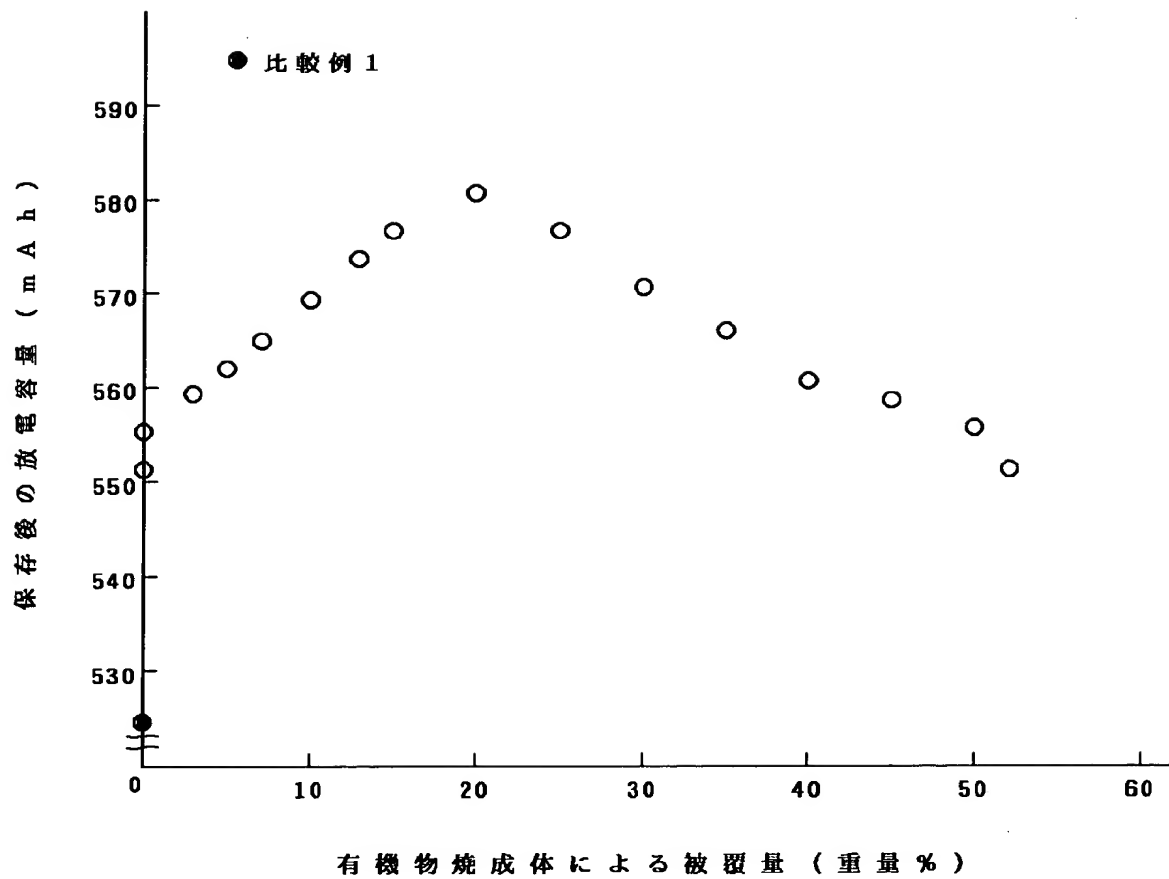
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

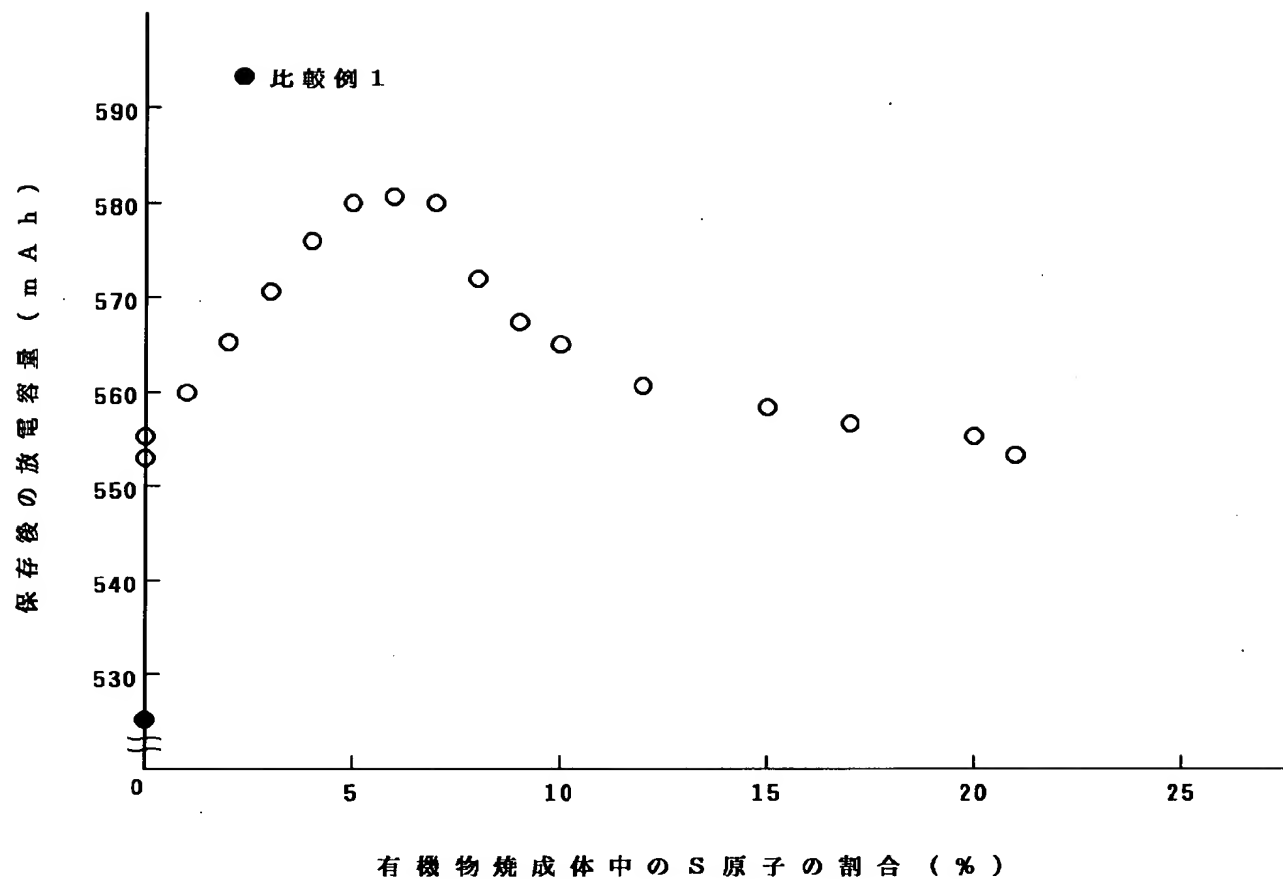
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内